

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 84113926.4

51 Int. Cl.: **C 22 B 34/12, C 01 G 23/053**

22 Anmeldetag: 17.11.84

30 Priorität: 30.11.83 DE 3343257

71 Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**  
**Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Beyerwerk (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.06.85  
Patentblatt 85/26

72 Erfinder: **Lallach, Günter, Dr., Bodelschwinghstrasse 23,**  
**D-4150 Krefeld (DE)**  
Erfinder: **Gerken, Rudolf, Dr., Ratherstrasse 79,**  
**D-4150 Krefeld (DE)**  
Erfinder: **Wiederhöft, Gerhard, Im Heggelsfeld 22,**  
**D-4150 Krefeld (DE)**  
Erfinder: **Gütsche, Walter,**  
**Johannes-Heynen-Strasse 16, D-4150 Krefeld (DE)**  
Erfinder: **Müller, Wolfgang-Dieter, Dr.,**  
**Bodelschwinghstrasse 19, D-4150 Krefeld (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**

54 **Verfahren zur Herstellung von Titandioxid.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren durch Aufschluß von titanhaltigen Rohstoffen mit Schwefelsäure und anschließender Titanylsulfathydrolyse und Aufkonzentrierung der dabei anfallenden metallsulfathaltigen Dünnsäure zwecks Rückführung in den Aufschluß.

**EP 0 145 984 A1**

0145984

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP

Patentabteilung

St/Kü-c

29. Nov. 1983

Verfahren zur Herstellung von Titandioxid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren durch Aufschluß von titanhaltigen Rohstoffen mit Schwefelsäure und anschließender Titanylsulfathydrolyse, wobei die  
5 dabei anfallende metallsulfathaltige Dünnsäure zwecks Rückführung in den Aufschluß aufkonzentriert wird.

Bei der Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren fällt eine metallsulfathaltige Schwefelsäure - sogenannte Dünnsäure - an. Die schadlose Besei-  
10 tigung der Metallsulfate stellt eine wesentliche wirtschaftliche Belastung des  $\text{TiO}_2$ -Produktionsprozesses dar. Dabei wirkt sich besonders nachteilig aus, daß diese Sulfate in Abhängigkeit von ihrem Gehalt an Eisen-, Aluminium- und Magnesiumsulfat nach einer  
15 Vakuumfiltration noch zwischen 20 und 35 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten.

Der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt kann durch eine mechanische Nach-  
entwässerung auf 28 bis 15 % gesenkt werden. Durch  
eine Verdrängungswaschung ergibt sich eine weitere  
20 Verminderung auf 15 bis 8 %.

Le A 22 658

Aber auch dieser Restgehalt bedeutet in diesem groß-  
technischen Prozeß eine erhebliche Menge Schwefelsäure,  
deren Anwesenheit einerseits erhebliche Kosten bei  
der schadlosen Sulfatbeseitigung bedingt, die anderer-  
5 seits beim Rohstoffaufschluß durch Frischsäure er-  
setzt werden muß.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur  
Verfügung zu stellen, bei dem die geschilderten  
Nachteile nicht mehr auftreten.

10 Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß  
ein Teil der freie Schwefelsäure enthaltenden Sulfate  
zum Rohstoffaufschluß zurückgeführt wird. Durch diese  
Maßnahme wird überraschenderweise weder der Rohstoff-  
aufschluß beeinträchtigt noch eine Qualitätsabnahme  
15 bei den aus den Aufschlußlösungen gewonnenen  $\text{TiO}_2$ -  
Pigmenten beobachtet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also ein  
Verfahren zur Herstellung von Titandioxid nach dem Sul-  
fatverfahren durch Aufschluß von titanhaltigen Roh-  
20 stoffen mit Schwefelsäure und anschließender Titanyl-  
sulfathydrolyse, Aufkonzentrierung der dabei anfallen-  
den metallsulfathaltigen Dünnsäure zwecks Rückführung  
in den Aufschluß, wobei auch die in der Dünnsäure  
enthaltenden Metallsulfate zumindest teilweise in  
25 den Aufschluß zurückgeführt werden.

Aus diesem Verfahren ergeben sich Vorteile, die im weiteren erläutert werden. Dies sind insbesondere die Wiederverwendung zumindest eines Teils der den Sulfaten anhaftenden Schwefelsäure und gleichzeitig die  
5 Rückgewinnung des nicht hydrolysierten Titanylsulfates.

Die Rückführung der Metallsulfate zum Aufschluß kann sowohl durch Rückführung unfiltrierter aufkonzentrierter Dünnsäure als auch durch Rückführung von der Dünnsäure abgetrennter Metallsulfate erfolgen.

10 Dies geschieht dadurch, daß ein Teil der bis zu 50 % Metallsulfat enthaltenden Suspension, die man beim Aufkonzentrieren der Dünnsäure auf einen Schwefelsäuregehalt von 60 bis 70 % erhält, in den Aufschluß zurückgeführt wird. Die restliche Suspension wird unter  
15 solchen Bedingungen gekühlt, daß die Metallsulfate weitgehend in gut filtrierbarer Form kristallisieren. Nach Abtrennung der Sulfate kann die salzarme nicht mehr als 5 % Metallsulfate enthaltende Schwefelsäure gegebenenfalls nach einer weiteren Aufkonzentrierung zum  $\text{TiO}_2$ -Rohstoffaufschluß zurückgeführt  
20 werden. Nachteilig ist hierbei, daß außer Eisensulfat und Schwefelsäure auch alle anderen Metallsulfate zum Aufschluß zurückgeführt werden und den Prozeß belasten können.

25 Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Abtrennung der Metallsulfate nach der Aufkonzentrierung der Dünnsäure auf einen Gehalt von 60 bis 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgt.

Besonders vorteilhaft ist es, die Abtrennung der Sulfate aus einem Teil der heißen, auf 60 bis 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (salzfrei) aufkonzentrierten Suspension vorzunehmen. Die so abgetrennten Sulfate enthalten relativ viel mehr Eisensulfat. Die aus der Eisensulfatabtrennung erhaltene Säure wird der Metallsulfatkristallisation und -abtrennung zugeführt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Abtrennung der Metallsulfate nach der Aufkonzentrierung der Dünnsäure auf einen Gehalt von 40 bis 60 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgt. Die abgetrennten Metallsulfate bestehen dann fast ausschließlich aus Eisenulfat-Monohydrat.

Wenn es durch die Wasserbilanz beim Aufschluß erforderlich wird, kann die am Eisensulfat-Monohydrat haftende 40 - 60 %ige Säure durch für die Rückführung vorgesehene 60 - 96 %ige Säure verdrängt und wieder in den Eindampfprozeß eingespeist werden.

Durch die Rückführung von Eisenulfat zum Rohstoffaufschluß wird der  $\text{TiO}_2$ -Aufschlußgrad nicht vermindert sondern wider Erwarten die Gesamt- $\text{TiO}_2$ -Ausbeute erhöht. Das Verfahren ist unabhängig von den verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Rohstoffen anwendbar.

Auf diese Weise angereichertes Eisensulfat kann schließlich als  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Grünsalz) aus der

Titanylsulfatlösung oder aber aus der Dünnsäure durch  
Abkühlung kristallisiert und abgetrennt werden.

5 Dieses abgetrennte Eisensulfat, das rückgeführte  
Titanylsulfat sowie die an den Metallsulfaten haftende  
Schwefelsäure entfallen somit bei der kostenintensiven  
Metallsulfatbeseitigung.

10 Die schließlich aus dem Prozeß ausgeschleusten Salze  
werden wie üblich zusammen mit der als Haftfeuchte  
und/oder Kristallsäure enthaltenen Schwefelsäure  
thermisch gespalten oder mit  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  oder  $\text{CaCO}_3$   
umgesetzt.

15 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sollen  
durch folgende Beispiele verdeutlicht werden, ohne daß  
dadurch eine Einschränkung der Erfindung gesehen  
werden soll.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Gemahlener Ilmenit (60 %  $\text{TiO}_2$ ) wurde mit einem Gemisch aus 65 %iger, aus Dünnsäure zurückgewonnener, Schwefelsäure (4,3 % Metallsulfate), 96 %iger Schwefelsäure und 27 %igem Oleum aufgeschlossen.

Einsatzstoffe:

	1,0 kg Ilmenit	≈	0,600 kg $\text{TiO}_2$
	0,727 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ 65 %ig	≈	0,518 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100 %)
10	0,438 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ 96 %ig	≈	0,421 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100 %)
	0,819 kg Oleum	≈	0,869 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100 %)
			<hr/>
			1,808 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100 %)

Das Erz wurde innig mit der 65 und 96 %igen Säure vermischt. Während 5 min wurde das Oleum unter Rühren zugesetzt. Durch die freiwerdende Mischungswärme wurde die exotherme Reaktion gestartet. Die Mischung erreichte eine Temperatur von 195°C.

Nach 3 h Reifezeit wurde der gesamte Aufschlußkuchen abgekühlt, zerkleinert und in so viel Wasser gelöst, daß die Lösung 180 g  $\text{TiO}_2$ /l enthielt. Während des Lösens bei ca. 70°C wurde Eisenpulver zugegeben bis die Lösung einen  $\text{Ti}^{3+}$ -Gehalt von ca. 1,5 g  $\text{TiO}_2$ /l hatte.

Die Rohaufschlußlösung wurde filtriert. Durch Vakuum-  
kühlung wurde der überwiegende Teil des Eisensulfats als  
Grünsalz  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert.

5 Die verbleibende Lösung wurde auf einen  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von  
230 g/l eingestellt und nach dem üblichen Verfahren  
hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde gewaschen, ge-  
bleicht, mit Rutilkeimen und Einstellchemikalien  
versetzt und im Drehrohrofen kalzinert. Der erhal-  
tene Rutil wurde gemahlen und nach Standardmethoden  
10 untersucht.

#### Ergebnis:

#### Titanylsulfatlösung:

	$\text{TiO}_2$ , gelöst	≈ 570 g
	Fe-Zahl vor Kristallisation	≈ 1,60
15	Grünsalzaabtrennung	≈ 1147 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Fe-Zahl nach Kristallisation	≈ 0,50
	Säurezahl	≈ 2,02
	$\text{TiO}_2$ -Klinker:	
	Helligkeit $R_y$	92,7
20	Gelbstich $R_x - R_z$	3,1
	Aufhellvermögen	710
	Grauwert	2,7

#### Beispiel 2

25 Beim Ilmenitaufschluß entsprechend Beispiel 1 wurde  
Filterkuchen zugesetzt, der bei der Filtration der auf  
65 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampften Dünnsäure anfällt.



Der Filterkuchen hatte folgende Zusammensetzung:

	$H_2SO_4$	25,0	%
	$FeSO_4$	28,56	%
	$TiOSO_4$	5,13	%
5	$Al_2(SO_4)_3$	7,32	%
	$MgSO_4$	9,36	%

Einsatzstoffe:

	1,0 kg Ilmenit	^	0,600 kg $TiO_2$
	0,344 kg Filterkuchen	=	0,009 kg $TiO_2$
10			0,086 $H_2SO_4$ (100 %)
	1,025 kg $H_2SO_4$ 65 %ig	^	0,666 kg $H_2SO_4$ (100 %)
	0,995 kg Oleum	=	1,056 kg $H_2SO_4$ (100 %)
			<hr/>
			1,808 kg $H_2SO_4$ (100 %)

15 Das Erz wurde mit der 65 %igen Säure und dem Filterkuchen innig gemischt. Durch Zumischen des Oleums während 5 min wurde die exotherme Aufschlußreaktion gestartet. Die Mischung erreichte eine Temperatur von 190°C.

20 Die weitere Behandlung erfolgte völlig analog zu Beispiel 1.

**Ergebnis:**

**Titanylsulfatlösung:**

	TiO <sub>2</sub> , gelöst	≅	579 g
	Fe-Zahl vor Kristallisation	≅	1,78
5	Grünsalzabtrennung	≅	1356 g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
	Fe-Zahl nach Kristallisation	≅	0,50
	Säurezahl	≅	2,02
	TiO <sub>2</sub> -Klinker:		
	Helligkeit R <sub>y</sub>		92,6
10	Gelbstich R <sub>x</sub> - R <sub>z</sub>		3,2
	Aufhellvermögen		705
	Grauwert		2,7

**Beispiel 3**

Bei einem Aufschlußversuch analog Beispiel 2 wurde  
 15 anstatt 65 %iger Schwefelsäure und Filterkuchen direkt  
 unfiltrierte Suspension aus der Dünnsäureeindampfung  
 verwendet. Diese Suspension hatte folgende Zusammen-  
 setzung:

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48,0 %
20	FeSO <sub>4</sub>	12,65 %
	TiOSO <sub>4</sub>	2,26 %
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3,24 %
	MgSO <sub>4</sub>	4,14 %

Einsatzstoffe:

	1,0 kg Ilmenit	≈ 0,600 kg $\text{TiO}_2$
	0,775 kg Sulfatsuspension	≈ 0,009 kg $\text{TiO}_2$
		0,372 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%)
5	0,585 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ 65 %ig	≈ 0,380 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%)
	0,995 kg Oleum	≈ 1,056 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%)
		<hr/>
		1,808 kg $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%)

Ilmenit wurde mit der Sulfatsuspension und der 65 %igen  
Säure innig gemischt. Oleumzugabe und weitere Ver-  
suchsdurchführung erfolgten völlig analog zu Beispiel 2.

Ergebnis:

Titanylsulfatlösung:

	$\text{TiO}_2$ , gelöst	≈ 579 g
	Fe-Zahl vor Kristallisation	≈ 1,79
15	Grünsalzaabtrennung	≈ 1360 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Fe-Zahl nach Kristallisation	≈ 0,50
	Säurezahl	≈ 2,02
	$\text{TiO}_2$ -Klinker:	
	Helligkeit $R_y$	92,7
20	Gelbstich $R_x - R_z$	3,2
	Aufhellvermögen	715
	Grauwert	2,7

Die optischen Eigenschaften der erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -Klinker  
liegen im üblichen Rahmen der Meßwertstreuung, so daß  
die Klinker als gleichwertig anzusehen sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren durch Aufschluß von titanhaltigen Rohstoffen mit Schwefelsäure und anschließender  
5 Titanylsulfathydrolyse und Aufkonzentrierung der dabei anfallenden metallsulfathaltigen Dünnsäure zwecks Rückführung in den Aufschluß, dadurch gekennzeichnet, daß auch die in der Dünnsäure enthaltenen Metallsulfate zumindest teilweise  
10 in den Aufschluß zurückgeführt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückführung der Metallsulfate durch Rückführung unfiltrierter aufkonzentrierter Dünnsäure zum Aufschluß erfolgt.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückführung der Metallsulfate durch Rückführung von der aufkonzentrierten Dünnsäure abgetrennter Metallsulfate erfolgt.
- 20 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung der Metallsulfate unmittelbar nach der Aufkonzentrierung der Dünnsäure auf einen Gehalt von 60 bis 70 %  $H_2SO_4$  erfolgt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung der Metallsulfate nach der Aufkonzentrierung der Dünnsäure auf einen Gehalt von 40 bis 60 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgt.
- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die 40 bis 60 %ige den Metallsulfaten anhaftende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch 60 bis 96 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdrängt wird und die verdrängte Säure in den Aufkonzentrierungs-Prozeß zurückgeführt wird.
- 10 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Rückführung der Metallsulfate angereichertes  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  aus der Titansulfatlösung kristallisiert und abgetrennt wird.
- 15 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Rückführung der Metallsulfate angereichertes  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  aus der Dünnsäure kristallisiert und abgetrennt wird.

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	FR-A-1 548 343 (FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE S.A.)  * Seiten 6,7; Zusammenfassung *	1-8	C 22 B 34/12 C 01 G 23/053
A	DE-B-1 067 011 (BÜSCHING & CO)  * Spalten 4,5; Patentanspruch 1 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 22 B 34/12 C 01 G 23/053 C 01 B 17/90
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-02-1985	Prüfer LIBBERECHT-VERBEECK
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschnittliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			